

特開平10-101904

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月21日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 63/00

C 0 8 L 63/00

A

C 0 8 G 59/68

C 0 8 G 59/68

C 0 8 K 3/00

C 0 8 K 3/00

3/36

3/36

// (C 0 8 L 63/00

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-254897

(22) 出願日

平成9年(1997) 9月19日

(31) 優先権主張番号

1 9 6 3 8 6 3 0 . 6

(32) 優先日

1996年9月20日

(33) 優先権主張国

ドイツ (D E)

(71) 出願人 390039413

シーメンス アクチエンゲゼルシャフト

S I E M E N S A K T I E N G E S E L
L S C H A F T

ドイツ連邦共和国 ベルリン 及び ミュンヘン (番地なし)

(72) 発明者 バルバラ レーナー

ドイツ連邦共和国 ミュンヘン ベーハム
シュトラッセ 22

(72) 発明者 レカイ ゼッツィ

ドイツ連邦共和国 レッテンバッハ ヴァ
イアーシュトラッセ 14

(74) 代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外2名)

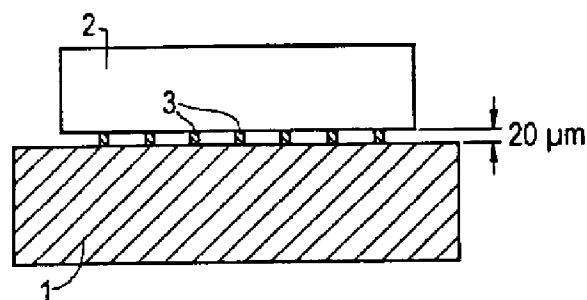
(54) 【発明の名称】 注型用樹脂製剤、その電気及び電子部品におけるアンダーフィリングにおける使用、及びその硬

(57) 【要約】 化方法

【課題】 電気及び電子部品におけるアンダーフィル法のためのUV及び熱硬化性エポキシ樹脂を提供する。

【解決手段】 該注型用樹脂製剤は、A エポキシ樹脂、B シロキサン、C 20 μmの最大粒度を有する充填剤、D 光重合開始剤及びE 熱重合開始剤からなる。

【効果】 該注型用樹脂製剤は、室温での高い貯蔵安定性(最低6カ月間)、アンダーフィル法のための改良された特性(急速な硬化及び低い粘度)を有する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下の成分A～E：

- A エポキシ樹脂、
 - B シロキサン、
 - C 20 μ m以下の最大粒度を有する充填剤、
 - D 光重合開始剤及び
 - E 熱重合開始剤
- からなる、注型用樹脂製剤。

【請求項2】 エポキシ樹脂成分A 15～75重量%、
シロキサン成分B 0.2～15重量%、
充填剤成分C 25～85重量%、
光重合開始剤成分D 0.01～5重量%及び
熱重合開始剤成分E 0.01～5重量%
を含有する、請求項1記載の注型用樹脂製剤。

【請求項3】 エポキシ樹脂成分Aが脂環式エポキシ樹脂である、請求項1又は2項記載の注型用樹脂製剤。

【請求項4】 シロキサン成分Bがイソシアヌレートシロキサン成分である、請求項1から3までのいずれか1項記載の注型用樹脂製剤。

【請求項5】 充填剤成分Cが石英物成分である、請求項1から4までのいずれか1項記載の注型用樹脂製剤。

【請求項6】 充填剤成分Cの最大粒度が15 μ m以下である、請求項1から5までのいずれか1項記載の注型用樹脂製剤。

【請求項7】 充填剤の粒子が球形を有する、請求項1から6までのいずれか1項記載の注型用樹脂製剤。

【請求項8】 光重合開始剤成分Dがトリアリールスルホニウム塩である、請求項1から7までのいずれか1項記載の注型用樹脂製剤。

【請求項9】 熱重合開始剤成分Eがベンジルチオールアニウム塩である、請求項1から8までのいずれか1項記載の注型用樹脂製剤。

【請求項10】 電子部品のアンダーフィリングにおける請求項1から9までのいずれか1項記載の注型用樹脂製剤の使用。

【請求項11】 UV照射により開始させかつ熱的に硬化させる、請求項1から9までのいずれか1項記載の注型用樹脂製剤の硬化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アンダーフィリング（underfilling）法において構成部品の環境影響から保護のため及びろう結合の耐疲労性の改善のために流し込まれる電子及び電気部品のアンダーフィリング用の注型材料に関する。

【0002】

【従来の技術】2成分エポキシ樹脂からなりかつ加工前に混合されるか又はプレミックスとして-40℃で貯蔵されねばならない注型材料は公知である。これらは室温

では数時間の可使時間を有するに過ぎない。この従来の技術における欠点は、一方では加工前の両者の成分の混合の付加的作業工程でありかつ他方では-40℃のような低温での貯蔵である（このためには“Encapsulants Used in Flip-Chip Packages”，D. Suryanarayana, T. Y. Mu, J.A. Varcoe, IBM Microelectronics, IEEE Transact., Hybr., Manuf. Techn. Vol. 16, No. 8.858; 1993及び“Underfilling for Flip-Chip Mounting”，M. Norris, Camelot Systems S.A. Conference proceedings “Adhesives in Electronics”，Berlin 11994参照）。

【0003】従って、加工前に混合する必要もなくまた低温で貯蔵する必要もない前記のような注型材料に対する要求が存在する。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の課題は、室温で長期の時間帯に互って貯蔵安定でありかつ構成部品を環境の影響から保護する際及び内蔵されたいろう結合の耐疲労性を改善するためのアンダーフィリング技術のために適当である注型材料を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の一般的認識は、エポキシ樹脂、シロキサン及び充填剤（この場合、充填剤は一定の粒度を越えるべきでない）からなる混合物は、充填剤が均一に分散されておりかつエポキシ樹脂／シロキサンが安定なエマルジョンを形成する、液体の状態で安定な3相系を形成するという認識にある。

【0006】従って、本発明の対象は、以下の成分A～E：

- A エポキシ樹脂、
 - B シロキサン、
 - C 20 μ m以下の最大粒度を有する充填剤、
 - D 光重合開始剤及び
 - E 熱重合開始剤
- からなる、注型用樹脂製剤である。

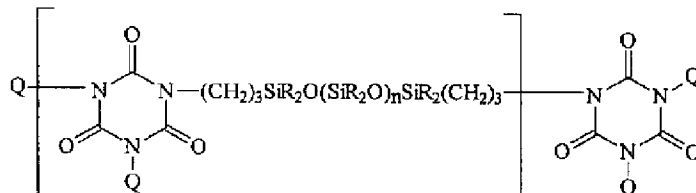
【0007】更に、本発明の対象は、前記のような注型用樹脂製剤を電子構成部品のアンダーフィリングにおいて使用することである。本発明のその他の有利な実施態様は、従属請求項並びに以下の説明、図面及び図面に關する説明から明らかである。

【0008】本発明による注型用樹脂製剤においては、成分A～Eの組成は以下の範囲（重量%で記載）にあるのが有利であることが立証された。この場合、常に狭い範囲は、広い範囲に比して有利である範囲である：エポキシ樹脂成分A 15～75又は18～65又は30～50、充填剤成分C 25～85又は30～80又は50～70、シロキサン成分B 0.2～15又は1～10又は2～8、光重合開始剤成分D 0.01～5又は0.05～2又は0.1～1及び熱重合開始剤成分E 0.01～5又は0.05～2又は0.1～1。

【0009】更に、エポキシ樹脂成分Aとしては脂環式エポキシ樹脂、有利には特に純粋であるもの、即ち低いイオン含量を有するものが好ましいことが判明した。

【0010】更に、充填剤成分が石英物（Quarzgut）であるのが好ましいことが立証され、特にこの場合好ましいのは、石英粉及び／又は Al_2O_3 である。

【0011】更に、シロキサン成分Bとして欧州特許出



【0014】〔式中、 $Q = -(CH_2)_3SiR_2O(SiR_2O)_nSiR_2R'$ 、 n は0～25の整数及び x は0～10の整数であり、かつそれぞれ同じか又は異なっているもよい基 R 及び R' に関しては、以下の定義が当てはまる： R ＝アルキル、シクロアルキル、アリール、アラルキル又はアルカリール、及び $R' = 4 \sim 10$ 個の炭素原子を有するエポキシ官能性基又は少なくとも6個の炭素原子を有する（メタ）アクリレート官能性基である〕のイソシアヌレート含有オルガノケイ素化合物が該当する。

【0015】基 R はアルキル、シクロアルキル、アリール、アラルキル又はアルカリール基であり、この場合これらの基は非置換又は置換されていてもよい。例えば、基 R のためには以下のものを挙げることができる：1～4個の炭素原子を有するアルキル、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル及びイソブチル、この場合メチル基が有利である；5～8個の炭素原子を有するシクロアルキル、例えばシクロヘキシル、メチルシクロヘキシル及びシクロヘプチル；6～10個の炭素原子を有するアリール、例えばフェニル及びナフチル；アラルキル、例えば β -フェニルエチル、 β -フェニルプロピル、 o -メチルフェニルエチル、3,5-ジブロモフェニルエチル、 p -ノニルフェニルエチル、 o -ブプロモフェニルエチル、3,5-ジブプロモフェニルエチル、 p -クロロフェニルエチル及び3,5-ジクロロフェニルエチル；アルカリール、例えばトリル。

【0016】エポキシ官能性基 R' は4～10個の炭素原子を有し、この場合エポキシ基は、複素原子を含有しているもよい炭素橋を介してシロキサン鎖に結合されている。これらの基 R' は、ビニルもしくはアリル官能性エポキシ樹脂から、ビニルもしくはアリル官能基が $Si-H$ 官能基に付加されているように誘導される。例えばビニルもしくはアリル官能性エポキシ樹脂としては以下の基が挙げられる：アリルグリシジルエーテル、4-ビニルシクロヘキセンオキシド、4-ビニルノルボルネンオキシド及び1,2-エポキシ-3-ブテン。

【0017】（メタ）アクリレート基が同様に炭素橋を

願公開第0399199号明細書に記載されているようなイソシアヌレートシロキサン成分（この場合の該成分の含量は本発明の対象をなす）を使用するのが有利である。

【0012】特に、このような成分としては、一般式：

【0013】

【化1】

介してシロキサン鎖に結合された（メタ）アクリレート官能性基 R' は、エポキシ官能性基から、しかもエポキシ環が（メタ）アクリル酸により開環されるようにして、誘導することができる。この場合には、（メタ）アクリレート官能性基は7～14個の炭素原子を有する。しかしまた、（メタ）アクリレート官能性基 R' の（メタ）アクリレート基は、エステル様であるか又はカルボネート又はウレタン原子団を介してシロキサン鎖に対する炭素橋に結合されていてもよい。

【0018】この場合、有利であるのは、以下の形式のオルガノケイ素化合物である：基 R' が以下の不飽和エポキシ化合物：1,2-エポキシ-3-ブテン、1,2-エポキシ-5-ヘキセン、1,2-エポキシ-7-オクテン、アリルグリシジルエーテル、4-ビニルシクロヘキセンオキシド、4-ビニルノルボルネンオキシド、ノルボルナジエンオキシド、リモネンオキシド及びジシクロペンタジエンオキシドから誘導されるエポキシ官能性基である化合物；前記種類のエポキシ官能性化合物を（メタ）アクリル酸で開環することにより製造される、基 R' が（メタ）アクリレート官能性基である化合物；基 R' が、エステル様又はカルボネートもしくはウレタン原子団を介してシロキサン鎖に対する炭素橋に結合された、（メタ）アクリレート官能性基である化合物。

【0019】該化合物は、エポキシ官能基及び／又は（メタ）アクリレート官能基を有する重合可能な、イソシアヌレート含有オルガノケイ素化合物である。従って、本発明により、化学的構造が剛性の構造要素とフレキシブルな構造要素を合わせ持っており、かつ重合（プレポリマーの）を介して行うことができる反応性基を有する、液状のプレポリマーが製造される。

【0020】本発明のもう1つの態様は、成分Cとして、 $15 \mu m$ 以下又は有利には $10 \mu m$ 以下である最大粒度を有する充填剤を使用することである。

【0021】“アンダーフィリング法”とは、注型材料をギャップの前のチップ縁部に沿って計量供給しかつ該ギャップを毛管力によりアンダーフローさせる、チップと基板の間のギャップの注入方法である。チップは一般

に5～20mmの1辺の長さを有しかつギャップは10～80μmの高さを有する。この場合、基板とチップの間のギャップには適切な時間で樹脂を充填することが必要である。該樹脂は、短時間で、構成部品の問題のない操作が保証される範囲内で硬化すべきである。硬化した樹脂は、適当な物理的特性、例えば低応力 (Low Stress) 及び低い伸び係数並びに化学的に高い純度及び良好な耐化学薬品性を有するべきである。

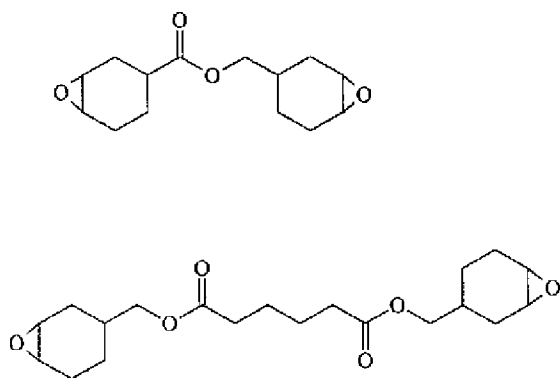
【0022】本発明による反応樹脂混合物は、室温で数カ月の長さに亙り貯蔵可能である一成分系である。貯蔵期間中に、使用特性、例えば粘度、流動特性又は硬化プロフィールもまた硬化した樹脂の最終特性、例えば付着性及び熱機械的特性も変化しない。

【0023】本発明による注型用樹脂製剤は、UV照射によるか又は熱的に硬化させることができる。そのように例えばアンダーフィルしたチップは、反応樹脂にUV線が到達し得る縁部で短時間のUVフラッシュによって、構成部品を問題なく取り扱うことができるまで硬化させることができる。チップの下の陰の領域は、後で行うことができる熱的方法により硬化させることができる。

【0024】注型用樹脂製剤の成分Aのためには、エポキシ樹脂及び異なったエポキシ樹脂からなる任意の混合物を使用することができる。用語“エポキシ樹脂”は、この場合には相応して単一のエポキシ樹脂もまた種々のエポキシ樹脂の混合物をも包含する。この場合、カチオン系硬化性のかつ溶剤不含のエポキシ樹脂を使用するのが有利である。この場合、脂環式エポキシ樹脂を使用するのが好ましい。これらは高純度で、即ち低いイオン含量で、かつひいては腐食促進内容物質が少なく製造することができる。市販の脂環式エポキシ樹脂は、多数の脂環式エポキシ樹脂からなる混合物をも包含する。適当な化合物は、例えば以下の構造式：

【0025】

【化2】



【0026】により表される。

【0027】しかしながら、種々のエポキシ樹脂もしくはエポキシ樹脂含有成分混合物を使用することも可能である。既に挙げたエポキシ樹脂の他に、工業的にしばしば

使用されるグリシジルエーテルも適当なエポキシ樹脂である。

【0028】“シロキサン”には、本発明によれば純粋なシロキサン及び／又はまた種々のシロキサンの混合物が解されべきである。成分Bとしては、ポリジメチルシロキサンを使用することができるが、これらは硬化中にエポキシ樹脂マトリックスの相分離の傾向を示し、かつその際微細領域を形成し、その界面に応力が構成されることがある。その際、本発明によれば、例えば成分Bとして欧州特許出願公開第0399199号明細書に記載されているようなイソシアヌレートシロキサンを使用するのが有利である。種々のシロキサンの混合物を使用することもできる。

【0029】成分Cとしては、エポキシ樹脂の製剤において慣用の充填剤を接着助剤と共に被覆して又は被覆しないで使用することができるが、但しこれらは本発明のために必要な20μm以下の最大粒度を有することを前提条件とする。好ましくは、本発明によれば、15μm以下、有利には10μm以下及び特に有利には、その最大粒度が7μmを越えないものを使用する。含有される石英物充填物の粒子の種類及びその外形は、その粒度が所定の限界内にある粒子である限り任意である。それが充填された反応樹脂は、本発明によれば毛管作用によるチップのアンダーフローの際に良好な流動特性を生じる。

【0030】カチオン性硬化を誘導するためには、成分Dとしてカチオン系光重合開始剤又はカチオン系光重合開始剤系が含有されている。

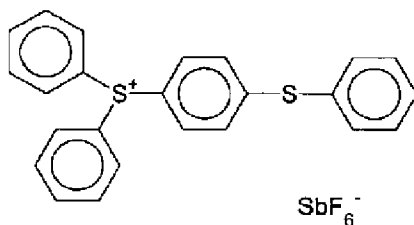
【0031】これらの光重合開始剤は、UV照射の際に反応性カチオン、例えばプロトン遊離し、該カチオンはエポキシ樹脂のカチオン性硬化プロセスを開始せしめる。この場合、光重合開始剤は、しばしば有機オニウム塩、特に窒素、燐、酸素、硫黄、セレン又は沃素をカチオンの中心原子として有するものによって誘導される。錯アニオンとの芳香族スルホニウム塩及びヨードニウム塩が特に有利であることが立証された。この場合、スルホニウム塩はヨードニウム塩に対して択一的に又はそれと一緒に存在してもよい。リュイス酸を遊離しかつ例えばπ-ドナー遷移金属錯体として実現された光重合開始剤も可能である。更に挙げられるのは、フェナシルスルホニウム塩、ヒドロキシフェニルスルホニウム塩並びにスルホキソニウム塩である。更に、直接でなく、酸形成のための増感剤を介して励起されるオニウム塩も使用可能である。また、アルミニウム有機化合物の存在下にUV照射の際にシラノールを遊離する有機ケイ素化合物を、カチオン性硬化プロセスのための光重合開始剤として使用することもできる。

【0032】光開始剤として好適であるのは、例えば以下のスルホニウム塩である。これは市販銘柄“Cyracure UVI 6974”でユニオン・カーバイド社 (Union Carbide)

e Corp.) から市販されている：

【0033】

【化3】

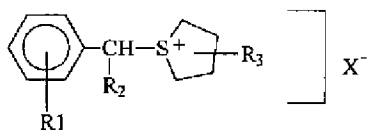


【0034】成分E、熱重合開始剤として、本発明によれば有利には、熱的に活性化可能な開始剤として作用するチオールアニウム塩が含有されている。有利であるのは、

一般構造式：

【0035】

【化4】



【0036】〔式中、R1は水素原子、アルキル、アリール、アルコキシ、チオエーテル、ハロゲン、CN又はNO₂であり、R2は水素原子、アルキル又はアリールであり、R3は水素原子、アルキル又はアリールであるか又はチオラン環に縮合した芳香族系であり、X⁻=PF₆⁻、AsF₆⁻又はSbF₆⁻である〕のベンジルチオールアニウム塩である。

【0037】この場合、置換されていないベンジルチオールアニウム塩、特にベンジルチオールアニウムヘキサフルオロアンチモネートを使用するのが有利である。

【0038】前記の成分A～Eに加えて、本発明による注型用樹脂製剤ではなお通常の添加物、例えば湿潤助剤、流転助剤、付着助剤、チキソトロピー剤、消泡剤、着色剤等が含有されていてもよい。

【0039】

【実施例】以下に、本発明を可能な実施例につき説明するが、該実施例は請求された本発明の対象の範囲を制限するものではなく、詳細に説明するものに過ぎない。全ての表示は重量%である。

【0040】以下の成分からなる注型用樹脂製剤：脂環式ジエポキシド (CY 179, Fa. Ciba-Geigy) 29.1、イソシアヌレートシロキサン (Baysilone SSA 762, Fa. Bayer AG) 3.30、グリシジルオキシプロピルトリメトキシシロキサン (Silan A-187, UCC) 0.17、アクリル樹脂 (Modaflow, Fa. Monsanto) 0.30、トリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモネーチ (Cyracure UVA 6974) 0.17、ベンジルチオールアニウムヘキサフルオロアンチモネート (PI 55, Fa. Aldrich) 0.23及び石英物 (FB-3 S(X), Fa. Denka)

67.0

本発明による注型用樹脂製剤を製造するためには、有機製剤成分を室温で溶かしかつ磁気攪拌機を用いて均質化する。次いで、実験室用ディゾルバー（例えばPendraulik LM 34）を用いて充填剤を3500rpmで15分間分散させる。次いで、翼型攪拌機で攪拌しながら、0.2パールで15分間ガス抜きする。このようにして製造された材料は室温で少なくとも6カ月貯蔵可能でありかつ予熱して又はしないで加圧/時間ーディスペンサーで調合することができる。

【0041】本発明による樹脂は、室温での貯蔵安定性、良好な“アンダーフィル (underfill)”特性及びUV硬化性を呈する。

【0042】本発明による材料は、チップ基板の20μmのギャップに高温（例えば60～90℃、有利には75℃）で数分間で充填し、この際硬化をUV照射及び/又は熱的に開始させることができる。

【0043】次いで、UV開始（1500mJ；該注型用樹脂材料は既に硬質でありかつ構成部品を問題なく取り扱い可能である）後に熱的後硬化（例えば150℃で15分）を介して硬化させる。これはしかしまた専ら熱的に、即ちUV開始される予備硬化を行わずに、硬化させることもできる（例えば130℃で16時間、又は140℃で6時間、150℃で3時間）。

【0044】本発明によるかつ前記のようにして硬化させた成形品は、従来の技術によるものに匹敵する特性値〔伸び係数（25ppm/K）、ビーム曲げ試験における応力特性（122相対的単位）、温度サイクル強度（-40℃/125℃、100サイクル）〕を示す。

【0045】水分吸収及びE-腐食特性に関しては、0.3%（蒸留水、23℃、3日間）及びAN1.2（VDE 0303）を有する本発明による成形品は、チップ被覆材料に対して要求される条件を満足する。

【0046】以下に、本発明を略示図を用いて詳細に説明する。

【0047】図1は、ハッチングをつけた基板1及びその上にハッチング無しで示されたチップ2を示す。基板1及びチップ2は、多数のろう接点3により互いに結合されている。これらのろう箇所の高さ、約20μmは、ギャップの高さを規定する。注型用材料をギャップの前のチップ縁部に沿って計量供給する、該材料は毛管作用によりチップにアンダーフローする。

【0048】上記の実施例に示した製剤を用いると、20μmのギャップに基板温度75℃で10分間以内で樹脂をアンダーフィルすることができる。比較のために言及すれば、市場で入手可能な最良の注型用材料、例えばHysol FP 4511は、20μmのギャップには前記条件下で約20%だけが、かつ部分的に充填物を濾過して充填することができたに過ぎない。

【0049】従って、本発明による注型用樹脂製剤は、

著しく良好な貯蔵安定性を有しているだけでなく、使用に際しても例えばギャップ充填特性及び加工温度のような一層良好な性能データを示す。従って更に、本発明による製剤の均質性は従来技術の均質性を上回っていることを明白に認識することができる。

【0050】本発明による樹脂は、室温での貯蔵安定性、良好なアンダーフィル特性及びUV硬化性の利点を

示す。この場合、貯蔵安定性は、室温で6カ月間である。

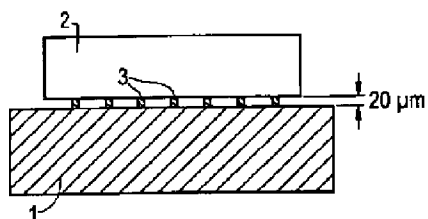
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による注型用樹脂を用いてアンダーフィル処理を行う電子部品を示す略示図である。

【符号の説明】

1 基板、 2 チップ、 3 ろう接点

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶
C 0 8 L 83:04)

識別記号

F I